

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09142012 A**

(43) Date of publication of application: **03 . 06 . 97**

(51) Int. Cl

**B41M 5/00
D21H 19/54
D21H 19/20**

(21) Application number: **07305901**

(22) Date of filing: **24 . 11 . 95**

(71) Applicant: **KONICA CORP**

(72) Inventor: **KUWAE KENJI
TAKEMURA KOJI
ISHIKAWA MASAO
TSUCHIYA ICHIRO**

(54) INK JET RECORDING SHEET

environment.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet excellent in ink absorbability, prevented from the irregularity of a printing part, excellent in glossiness or light transmissivity, not causing the lowering of glossiness in the printing part, excellent in continuity of gradation, not bonding an image part with the elapse of time and not generating the lowering of printing capacity under low temp.

SOLUTION: In an ink jet recording sheet wherein an ink receiving layer is provided on at least one surface of a support, the ink receiving layer contains polyalkylene oxides, a water soluble polymer and gelatin. Further, at least one layer containing polyalkylene oxides, a water soluble polymer and gelatin is provided in the ink receiving layer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-142012

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/00			B 41 M 5/00	B
D 21 H 19/54			D 21 H 1/24	
19/20			1/34	D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全23頁)

(21)出願番号 特願平7-305901	(71)出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日 平成7年(1995)11月24日	(72)発明者 加 健児 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
	(72)発明者 竹村 幸治 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
	(72)発明者 石川 政雄 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録シート

(57)【要約】

【課題】 インク吸収性に優れ、かつ、プリント部のマダラを防止し、光沢性あるいは光透過性に優れ、さらには、プリント部での光沢度の低下を起こさず階調の連続性に優れ、経時で画像部が貼り付いたりすることなく、低温環境下でのプリント性能の低下を生じないインクジェット用記録シートを提供する。

【解決手段】 支持体の少なくとも1方の側にインク受容層が設けられたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層にポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを含有すること、前記インク受容層中にポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを含有する層を少なくとも1層有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも1方の側にインク受容層が設けられたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層にポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

【請求項2】 前記インク受容層中にポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを含有する層を少くとも1層有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 インク受容層におけるポリアルキレンオキサイド類の総付き量が0.1～15g/m²であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 インク受容層において、前記ポリアルキレンオキサイド類を1～40重量%含有する層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のインクジェット用記録シート。

【請求項5】 インク受容層が複数の層から構成され、ポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを同一層内に含有する層(A)、および該層(A)より支持体に近い側に下記式(I)を満足する層(B)を少なくとも1層有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

$$\text{式 (I)} \quad Z_a \geq Z_b$$

$$(Z_a > 0)$$

ただし、

Z_a：層(A)におけるポリアルキレンオキサイド類の含有率(重量%)

Z_b：層(B)におけるポリアルキレンオキサイド類の含有率(重量%)

【請求項6】 ポリアルキレンオキサイド類がポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載のインクジェット用記録シート。

【請求項7】 水溶性ポリマーが下記化合物群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のインクジェット用記録シート。

化合物群

ポリビニルピロリドン類

ポリビニルアルコール類

ヒドロキシプロピルセルロース

カルボキシメチルセルロース

【請求項8】 ポリアルキレンオキサイド類の平均分子量が6000～30000であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のインクジェット用記録シート。

【請求項9】 ポリアルキレンオキサイド類が、平均分子量10000～50000のポリエチレンオキサイド類又はポリエチレングリコールであることを特徴とする

請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のインクジェット用記録シート。

【請求項10】 Z_aの値が1～40wt%であることを特徴とする請求項5、6、7、8又は9記載のインクジェット用記録シート。

【請求項11】 前記Z_aに対するZ_bが下記式(II)で表されることを特徴とする請求項5、6、7、8、9又は10記載のインクジェット用記録シート。

$$\text{式 (II)} \quad Z_b / Z_a \leq 0.75$$

10 【請求項12】 前記インク受容層中にポリウレタンを含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載のインクジェット用記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット用記録シートに関し、詳しくは水溶性インクを用い、高解像度で光沢性の高いインクジェット用記録シートに関する。

20 【0002】

【従来の技術】近年、パソコン用コンピュータの普及に伴い、インクジェット記録方式のプリンターが急速に普及している。特に高画質が要求される印刷分野やデザイン部門においてその利用が注目されている。

【0003】また、最近では著しくインクジェットプリンタの高解像度化が進み、フォトライクな画像の出力が可能な解像度に達し、より、光沢感のある用紙が求められている。

30 【0004】インクジェット記録方式に使用される記録シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット用記録紙と称される支持体上にインク受容層(以下、インク吸収層とも言う)を設けた記録シートが使用されてきた。しかしながら、これらの記録シートを用いた場合、インクのにじみが多い、光沢性が低いなど、高解像度、高光沢が求められる前記分野では使用でき得るものではなかった。

【0005】この様な問題点を解決するために紙の両面を樹脂で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRC(レジンコート)紙を支持体とし、ゼラチンをインク受容層に用いるインクジェット用記録シートの技術が特開平4-216990号公報、同6-64306号公報等に記載されている。

40 【0006】上記公報の様に、ゼラチンを使用した受容層は確かに、ある程度のインク吸収性に優れ、また、光沢性も高いが、最新の高解像度化されたプリンターによりプリントした場合、インク吸収性が不十分なために高解像度のプリントを得ることができない。

【0007】また、このインク吸収性の不足に起因すると考えられるベタの高濃度部にマダラ状のムラが発生することがある。

【0008】ゼラチンのインク吸収性を改良する方法として、種々の水溶性ポリマーと併用することが知られているが、単にゼラチンとこれらの水溶性ポリマーを併用しただけでは、記録紙自身の光沢性が不十分であったり、さらには、プリント部の光沢性が低下して、画像の濃い部分（インクの付き量が多い部分）で反射濃度が逆に低下する現象が起こり、階調の連続性が低下し不自然な画像となることが判明した。

【0009】また、プリント後しばらく乾燥させた後に、紙に挟んで収納しておくと、画像部分が紙に張り付いたり、膜面が剥がれたり、画像部表面の光沢性が失われるといった問題が生じたりすることが判った。さらに、低温の環境下において画質の劣化が生じることも判明した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、インク吸収性に優れ、かつ、プリント部のマダラを防止し、光沢性あるいは光透過性に優れ、さらには、プリント部での光沢度の低下を起こさず階調の連続性に優れた高画質で、かつ経時で画像部が貼り付いたりすることなく、低温環境下でのプリント性能の低下を生じないインクジェット用記録シートを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の本発明により解決することができた。

【0012】(1) 支持体の少なくとも1方の側にインク受容層が設けられたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層にポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを含有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

【0013】(2) 前記インク受容層中にポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを含有する層を少くとも1層有することを特徴とする(1)記載のインクジェット用記録シート。

【0014】(3) インク受容層におけるポリアルキレンオキサイド類の総付き量が0.1～1.5g/m²であることを特徴とする(1)または(2)記載のインクジェット用記録シート。

【0015】(4) インク受容層において、前記ポリアルキレンオキサイド類を1～40重量%含有する層を少くとも1層有することを特徴とする(1)、(2)又は(3)記載のインクジェット用記録シート。

【0016】(5) インク受容層が複数の層から構成され、ポリアルキレンオキサイド類、水溶性ポリマー及びゼラチンを同一層内に含有する層(A)、および該層(A)より支持体に近い側に下記式(I)を満足する層(B)を少くとも1層有することを特徴とするインクジェット用記録シート。

$$\text{【0017】式 (I)} \quad Z_a \geq Z_b \\ (Z_a > 0)$$

ただし、

Za : 層(A)におけるポリアルキレンオキサイド類の含有率(重量%)

Zb : 層(B)におけるポリアルキレンオキサイド類の含有率(重量%)

(6) ポリアルキレンオキサイド類がポリエチレングリコールであることを特徴とする(1)、(2)、

(3)、(4)又は(5)記載のインクジェット用記録シート。

10 【0018】(7) 水溶性ポリマーが下記化合物群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【0019】化合物群

ポリビニルピロリドン類

ポリビニルアルコール類

ヒドロキシプロピルセルロース

カルボキシメチルセルロース

(8) ポリアルキレンオキサイド類の平均分子量が60

20 000～300000であることを特徴とする(1)～(7)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【0020】(9) ポリアルキレンオキサイド類が、平均分子量10000～50000のポリエチレンオキサイド類又はポリエチレングリコールであることを特徴とする(1)～(8)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【0021】(10) Zaの値が1～40wt%であることを特徴とする(5)～(9)のいずれか1項記載の

30 インクジェット用記録シート。

【0022】(11) 前記Zaに対するZbが下記式(II)で表されることを特徴とする(5)～(10)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

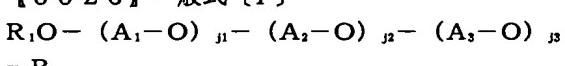
$$\text{【0023】式 (II)} \quad Zb/Za \leq 0.75$$

(12) 前記インク受容層中にポリウレタンを含有することを特徴とする(1)～(11)のいずれか1項記載のインクジェット用記録シート。

【0024】以下、本発明を詳細に説明する。

【0025】本発明におけるポリアルキレンオキサイド類とは、ポリエチレンオキサイド類、ポリエチレングリコール類、ポリブロピレングリコール類又は下記一般式[P]で示される化合物等が挙げられる。

【0026】一般式[P]



式中、A₁、A₂、A₃はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。R₁、R₂はそれぞれ同一であっても異なつても良く、水素原子、それぞれ置換、無置換のアルキル基、アリール基、アシル基を表す。

【0027】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましく用いられるものとしては、R₁、R₂が水素原子であり、A₁、A₂、A₃がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、A₁、A₂、A₃が-CH₂CH₂-又は-CH(CH₃)-CH₂-である。

【0028】j₁、j₂、j₃は、それぞれ0または0～500の整数を表す。ただし、j₁+j₂+j₃≥5である。

【0029】これらのうちで、好ましく用いられるのはj₁、j₂、j₃のうち少なくとも1つが15以上ものであり、さらに好ましく用いられるのは20以上ものである。

【0030】また、本発明における一般式[P]で示される化合物が例えば2種類のモノマーA、Bを混ぜて共重合させた共重合体となる場合は、以下に示される配列のものも含まれる。

【0031】-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

* -A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-A-

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-

A-A-A-A-A-

これらの共重合体となるもののうち特に好ましい化合物としては、下記一般式[P']で示される、エチレンリコールとプロピレンリコールのブロックポリマー(ブルロニック型非イオン)である。

【0032】一般式[P']

10 HO-(CH₂CH₂-O)_{j1}-[CH(CH₃)CH₂-O]_{j2}-(CH₂CH₂-O)_{j3}-H

式中、j₁、j₂、j₃は前記一般式[P]中のj₁、j₂、j₃と同義である。

【0033】本発明における一般式[P']で示される化合物において、総分子量中のエチレンオキサイドの含有率(重量%)は70重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは80重量%以上のものである。

【0034】一般式[P']で表される具体的化合物を以下に示す。

【0035】

	総分子中のエチレンオキサイドの含有率(重量%)	平均分子量
P'-1	80	8350
P'-2	80	10800
P'-3	50	4600
P'-4	70	6500
P'-5	80	5000
P'-6	50	3500
P'-7	70	7850
P'-8	50	4150

本発明におけるポリアルキレンオキサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキサイド類であり、平均分子量が6000～300000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレンリコール(PEGと称することもある)で、平均分子量が10000～50000の範囲のものである。

【0036】ここで本発明におけるポリアルキレンオキサイド類の平均分子量とは水酸基価により算出した分子量である。

【0037】また、本発明において、インク受容層におけるポリアルキレンオキサイド類の総付量は0.1～15g/m²が好ましく、より好ましくは0.2～10g/m²、特に好ましくは0.5～6g/m²である。

【0038】また、ポリアルキレンオキサイド類を1～40重量%含有する層を少なくとも1層有することが好ましく、より好ましくは3～30重量%の範囲である。

【0039】本発明に係るゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何でも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラ

チン、ゼラチン誘導体(例えば特公昭38-4854号、同39-5514号、同40-12237号、同42-26345号、米国特許2,525,753号、同2,594,293号、同2,614,928号、同2,763,639号、同3,118,766号、同3,132,945号、同3,186,846号、同3,312,553号、英国特許861,414号、同103,189号等に記載のゼラチン誘導体)を単独またはそれらを組み合わせて用いることができる。

【0040】本発明でいう誘導体ゼラチンとは、ゼラチンの有するアミノ基、イミノ基又はカルボキシル基を置換したゼラチンを意味するが、本発明では特にアミノ基又はイミノ基を置換したゼラチンが好ましい。更に好ましくはアミノ基を置換したゼラチンであり、その例としてフェニルカルバモイル化ゼラチンやフタル化ゼラチン等が挙げられる。

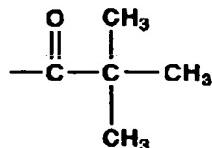
【0041】本発明において、アミノ基を置換して誘導体ゼラチンを得るための有用な置換基としては、(a)アルキルアシル、アリールアシル、例えばアセチル及び置換、無置換のベンゾイル等のアシル基、(b)アルキルスルホニル、アリールスルホニル等のスルホニル基、

(c) アルキルカルバモイル、アリールカルバモイル等のカルバモイル基、(d) アルキルチオカルバモイル、アリールチオカルバモイル等のチオカルバモイル基、(e) 炭素数1～18個の直鎖、分岐のアルキル基、(f) 置換、無置換のフェニル、ナフチル及びピリジル、フリル等の芳香族複素環等のアリール基が挙げられる。

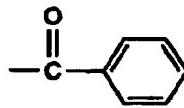
【0042】本発明における誘導体ゼラチンは、これの中でもアシル基($-COR'$)又はカルバモイル基($-CONR'R'$)によりアミノ基が置換されたものが好ましい。

【0043】前記アシル基又はカルバモイル基の R' は*

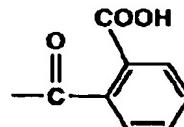
(A-1)



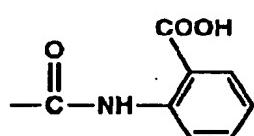
(A-3)



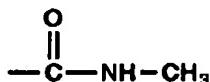
(A-5)



(A-7)



(A-9)



【0048】本発明における誘導体ゼラチンは、バンデ

* 置換、無置換の脂肪族基(例えば炭素数1～18個のアルキル基、アリル基等)、アリール基又はアラルキル基(例えばフェネチル基等)であり、 R' は水素原子、脂肪族基、アリール基又はアラルキル基である。

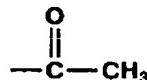
【0044】本発明において特に好ましいものは、 R' がアリール基、 R' が水素原子の場合である。

【0045】以下、本発明において用いられる誘導体ゼラチンのアミノ基置換基の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

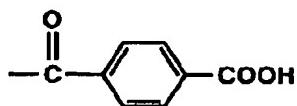
10 【0046】—誘導体ゼラチンのアミノ基置換基の例—
【0047】

【化1】

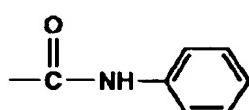
(A-2)



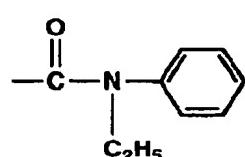
(A-4)



(A-6)



(A-8)



ィングを防止するために、アミノ基及びイミノ基から選

らばれる少なくとも一方の総量の60%以上が該アミノ基又はイミノ基と反応し得る置換基により予め置換されたものを用いるのが好ましいが、特に好ましくはアミノ基の総量の80%以上が置換された誘導体ゼラチンである。

【0049】誘導体ゼラチンのアミノ基の置換率の算出方法は、置換前のゼラチンのアミノ基及び置換後の誘導体ゼラチンの未置換アミノ基を定量し、その差を置換前のアミノ基の量で割ることにより、置換率を求めることができる。アミノ基の定量方法としては種々の分析法を用いることができるが、例えば分析化学便覧（日本分析化学会編）改訂二版第294頁記載のホルモール法により定量することができる。

【0050】本発明の係るゼラチンのゼリー強度（PAG I法、ブルーム式ゼリー強度計による）としては、150g以上、特に200～300gであることが好ましい。

【0051】本発明においては、インク受容層に含まれるゼラチンの塗布量としては、固形分として2～50g/m²が好ましく、さらに好ましくは3～30g/m²である。インク受容層が2g/m²未満ではインクの受容性が劣り、印字後インクが受容層から溢れてしまう。更に、50g/m²を越えて多い場合には、インクの受容性は向上するがひび割れ、カール等で問題が発生する。

【0052】本発明における水溶性ポリマーとは、水に溶解する高分子化合物で、前述のゼラチン類及びポリアルキレンオキサイド類以外のものを示す。

【0053】水溶性ポリマーの例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種変性ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール等のビニルホルマールおよびその誘導体（特開昭60-145879号、同60-220750号、同61-143177号、同61-235182号、同61-235183号、同61-237681号、同61-261089号参照）、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリメタクリル酸ソーダ、アクリル酸ビニルアルコール共重合体塩等のアクリル基を含むポリマー（特開昭60-168651号、同62-9988号等に記載）、澱粉、酸化澱粉、カルボキシル澱粉、ジアルデヒド澱粉、カチオン化澱粉、デキストリン、アルギン酸ソーダ、アラビアゴム、カゼイン、ブルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然高分子材料またはその誘導体（特開昭59-174382号、同60-262685号、同61-143177号、同61-181679号、同61-193879号、同61-287782号等に記載）、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、マ

レイン酸アルキルビニルエーテル共重合体、マレイン酸-N-ビニルピロール共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン等の合成ポリマー（特開昭61-32787号、同61-237680号、同61-277483号等に記載）等を挙げることができる。これらのポリマーのうち好ましくはポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等であり、さらに好ましくはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールである。ポリビニルピロリドン類の好ましい平均分子量は10万～50万、ポリビニルアルコール類の場合は2万～7万である。

【0054】本発明において、併用される水溶性ポリマーのゼラチンに対する添加比率（wt%）は、併用される水溶性ポリマーの種類によって異なるが、インク受容性やドット再現性を向上させるには、ゼラチンに対し重量比で0.1～3.0の範囲にすることが好ましく、さらに好ましくは0.2～1.5の範囲にすることがより好ましい。

【0055】本発明において、ポリアルキレンオキサイド類、ゼラチン、水溶性ポリマーの三者を含有する層を少なくとも1層設け、特にインク受容層の最上層に設けられていることが、本発明の効果を引き出す上で望ましい。

【0056】また、あるポリアルキレンオキサイド類を含有する層（A）に対して、該層より下層側（支持体に近い側）にポリアルキレンオキサイド類の含有率が低い層（B）（ポリアルキレンオキサイド類を全く含有しない層の場合も含む）が設けられている場合、本発明の効果をより有効に引き出せる。即ち、層（B）が層（A）より下層側にもうけられており、層（A）におけるポリアルキレンオキサイド類の含有率をZa(wt%)、層（B）におけるポリアルキレンオキサイドの含有率をZb(wt%)としたとき、

$$Z_a \geq Z_b$$

の関係を満足する場合である。

【0057】また、Zb/Za ≤ 0.75、更にZb/Za ≤ 0.5の関係を満たす場合より好ましい結果が得られる。

【0058】具体的には、全受容層中に、ある一定量の付量のポリアルキレンオキサイド類を使用する場合、受容層全体に亘って均一なポリアルキレンオキサイド類の含有率とするよりも、ポリアルキレンオキサイド類の含有率が上層側で高くなるような層構成とする方がより望ましい実施形態である。特にポリアルキレンオキサイド類の付量が多いと光沢性が低下することがあり、全層に亘って均一な含有量とすると、本発明の効果を最大限に引き出すためのポリアルキレンオキサイド類の付量を添加できないという点から、上記の実施形態が望ましい。

【0059】また、最上層にポリアルキレンオキサイド

類、ゼラチン及び水溶性ポリマーの三者を含有する層を設け、それより下層側にゼラチンと水溶性ポリマーを含有する(ポリアルキレンオキサイド類を含んでもよい)層を設けてあると、特に長期保存におけるインクの転写を防止する効果の面からさらに好ましい実施態様である。該2層が隣接していることがより好ましいが、間に他の層を介した層構成となっていてもよい。

【0060】本発明において、インク受容層は、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)、2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、米国特許3, 288, 775号記載の如き反応性のハログンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許3, 635, 718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許2, 732, 316号記載のN-メチロール化合物、米国特許3, 103, 437号記載の如きイソシアナート類、米国特許3, 017, 280号、同2, 983, 611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許3, 091, 537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウムの如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。硬膜剤の添加量はインク受容量を構成するバインダー100gに対して0.01g~10gが好ましく、より好ましくは0.1~5gである。しかし、本発明を実施する態様としては硬膜剤を使用しない事である。

【0061】本発明において、ゼラチンと共にフェノール系化合物、チアゾリン系化合物、トリアジン系化合物、モルホリン系化合物、イミダゾール系化合物、グアニジン系化合物及びベンツトリアゾール系化合物等、特に低分子量のフェノール系化合物及びチアゾリン系化合物は長期保存後にに出力した場合の画像の斑の発生を防止する上で有効であり、好ましく用いられる。

【0062】具体的な化合物としてはオルトフェニルフェノールおよびその塩(カリウム、ナトリウム)、2-オクチル-4-イソチアゾリン、ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-チオメチル-4-エチルアミノ-6-(1, 2-ジメチルプロピルアミノ)-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、4-(2-ニトロブチル)モルホリン4-(3-ニトロブチル)モルホリン、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾール、ドデシル

グアニジン塩酸塩、ベンツトリアゾールが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0063】前記化合物は記録用紙1m²当たり0.01~5.0g添加するのが好ましい。0.01g未満は効果がほとんどなく5.0gを超えると経時に逆にオイルアウト等の問題が生じ好ましくない。

【0064】本発明においては、ポリウレタンをインク受容層中に含有するとより好ましい。

【0065】ポリウレタンとは、ポリイソシアネート化合物と2個以上のヒドロキシ基を有するポリオールとの付加重合物であり、好ましくはノニオン型若しくは側鎖または末端にアニオン性基を有するウレタンポリマーである。

【0066】本発明に用いるポリウレタンは環境問題の観点から有機溶剤を塗布時に使用せずに済む水性分散体であることが好ましい。ポリウレタン水性分散体には外部界面活性剤の使用により乳化する「強制乳化型」とウレタンポリマー骨格中に親水性を導入後乳化する「自己乳化型」の両タイプがある。本発明ではいずれのタイプを用いることもできるが、インクジェット用記録シートの光沢性と透明性の点で「自己乳化型」であることが好ましい。

【0067】ポリウレタンの形成に有用なポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2個有するものとして、1, 2-ジイソシアネートエタン、1, 3-ジイソシアネートプロパン、テトラメチレンジイソシアネート、ペントメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ω, ω'-ジブロピュルエーテルジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、フェニレン-1, 4-ジイソシアネート、トルイレン-2, 6-ジイソシアネート、トルイレン-2, 4-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-クロロフェニレンジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-3, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルケトン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、2, 4'-ビフェニルジイソシアネート、4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、アントラキノ

40
40
50

13

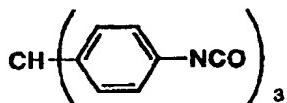
ン-2, 6-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4, 4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0068】またイソシアネート基を3個含むものとしては、例えば下記の(I)～(IV)の構造式によって示される化合物を用いることができる。

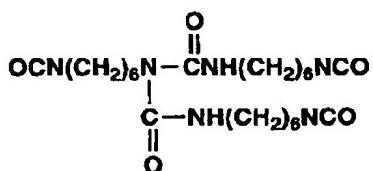
【0069】

【化2】

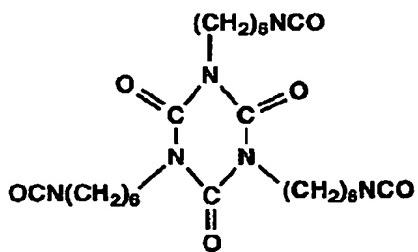
(I)



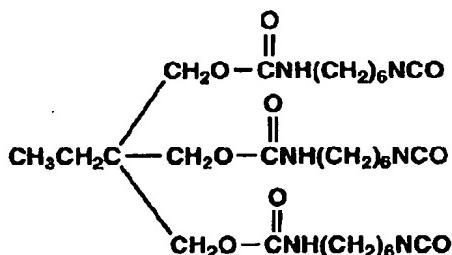
(II)



(III)



(IV)



【0070】また、2個以上の水酸基を有する、ポリオールの適切なものとしては、エチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン等が挙げられる。

14

ン等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられ、ポリエステルポリオールは、多塩基酸とポリヒドロキシ化合物とから製造される化合物のことであり、末端ヒドロキシポリエステルが好適である。多塩基酸として、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸等の飽和脂肪酸、マレイン酸、スマール酸等の不飽和脂肪酸、フタール酸、イソフタル酸等の芳香族酸あるいはその無水物を単独ま

10 たは混合し、ポリヒドロキシ化合物として、エチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、グリセリン等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール等の1種又は2種以上を混合して使用できる。

【0071】本発明に使用するポリエーテルポリオールとは1分子中に水酸基を2個以上含み、且つエーテル結合を有する化合物のことであり、エチレンオキサイド

20 (EO)、プロピレンオキサイド(PO)の単独重合物又は共重合物、およびグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール等の多価アルコールまたはエチレングリアミン、ベンゼンスルファマイド、2-アミノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジェチレントリアミン、芳香基を有するアミン等のアミンに、EOまたはPOを任意に付加して形成されたポリオール、またはこれらの誘導体が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用出来る。ポリエステルポリエーテルポリオールとしては、上記の如き多塩基酸とポリエーテルポリオールを末端水酸基となるように縮合して得られるものである。

【0072】その他のポリオールとしては、例えヒマシ油、トール油あるいはそれらの誘導体、アクリルポリオール、ウレタンポリオール等がある。更に以上の如き各種のポリオールは単独でも混合物としても使用できる。

【0073】以上の如き成分からなるポリウレタンの調製はいずれも公知の方法により行うことができる。

40 【0074】本発明に使用できるポリウレタンとしてはポリウレタン骨格中に親水性基を導入後乳化する「自己乳化型」が好ましい。

【0075】上記親水性基として代表的なものは、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等アニオン性基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第4級アンモニウム基等のカチオン性基またはカチオン性前駆体、水酸基、エーテル、アミド基等のノニオン性基などである。

【0076】これらの自己乳化型アニオン性ポリウレタンの調整方法としては、特公昭43-9076号、同4

2-24194号、特開昭51-24658号、同51-22756号、同50-112490号、同51-60294号、同49-128997号、同50-51597号、同51-86593号、同51-77695号、同49-99154号、特公昭49-28653号、同46-15517号、同46-18501号、同45-26312号、同43-6480号、同42-19278号、同42-24192号、同42-24194号、特開昭51-36294号等に記載の方法を用いることができる。

【0077】また、ポリウレタンのインク受容層の全重量(乾燥重量)に対する含有率は1~70重量%が好ましく、よい好ましくは3~50重量%、更に好ましくは5~30重量%である。

【0078】本発明において、更に、インク受容層には界面活性剤、バインダ、硬膜剤の他、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0079】従来の界面活性剤の使用方法としては、アニオン性界面活性剤とカチオニン性界面活性剤を併用すると塗布前の溶液状態での凝集が起り、好ましくないと考えられて来たが、フッ素系界面活性剤においては、溶液状態での凝集もなく、またインクジェット用記録シートに用いた場合、優れたインク受容性を示し、インク滴が時間とともに拡散する現象が少なく、より大きな液滴を利用できることができ、より濃度の高い、ムラの少ない画像が得られることが分かった。

【0080】本発明に好ましく用いられるアニオン性フッ素系界面活性剤としては、下記一般式(FA)で示されるものが挙げられる。

【0081】一般式(FA) (Cf)-(Y)。
式中、Cfは少なくとも3個のフッ素原子と少なくとも2個の炭素原子を含むn価の基で表し、Yは-COO_M、-SO_M、-OSO_M又は-P(=O)(OM)を表す。Mは水素原子又はアルカリ金属もしくは第4級アンモニウム塩の如きカチオンを表し、nは1又は2である。

【0082】更に好ましく用いられるアニオン性フッ素系界面活性剤としては、下記一般式(FA')で示されるものである。

【0083】一般式(FA') Rf-(D)-Y
式中、Rfは炭素原子数3~30のフッ素置換アルキル基又はアリール基を表し、Dは-O-、-COO-、-CON(R₁)又は-SO_N(R₁)なる結合を少なくとも一つ含む炭素原子数1~12の2価の基を表す。R₁は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、tは*

*1又は2であり、Yは-COOM、-SO_M、-OSO_M又は-P(=O)(OM)を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属もしくは第4級アンモニウム塩の如きカチオンを表す。

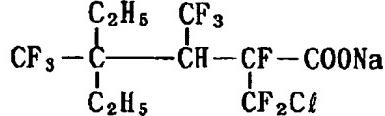
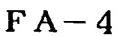
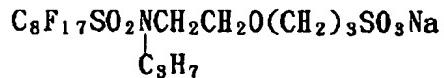
【0084】次に一般式(FA)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0085】

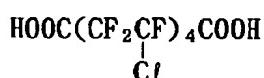
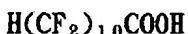
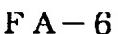
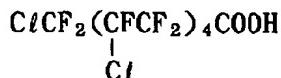
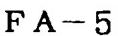
【化3】



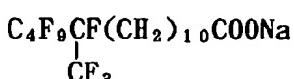
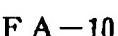
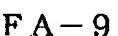
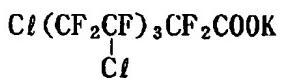
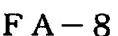
10



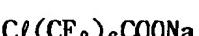
20



30



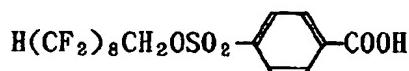
40



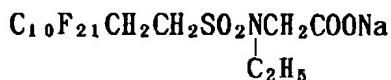
【0086】

【化4】

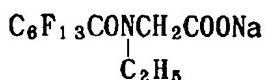
¹⁷
F A - 13



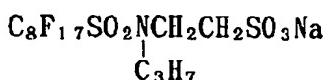
F A - 14



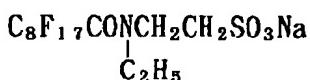
F A - 15

 C_2H_5

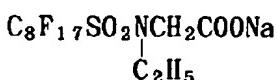
F A - 16



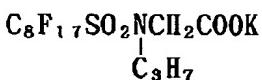
F A - 17

 C_2H_5

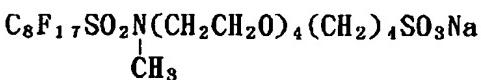
F A - 18



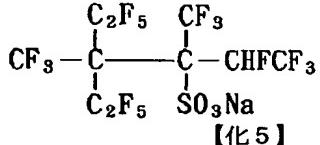
F A - 19



F A - 20



F A - 21



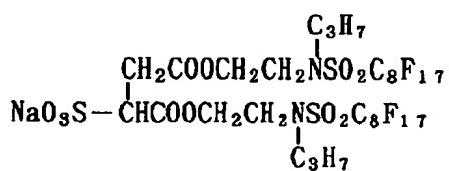
【化5】

【0087】

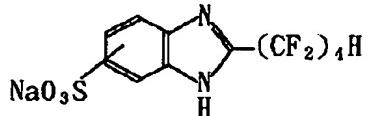
19

20

F A - 22



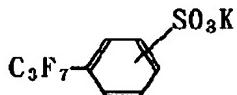
F A - 23



$-\text{SO}_3\text{Na}$ は4又は5位あるいは
それらの混合物

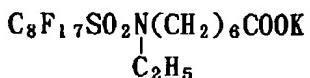
F A - 24 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ F A - 25 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{PO}_3\text{Na}_2$

F A - 26

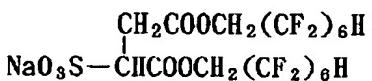


$-\text{SO}_3\text{K}$ は-o,-m又は-p位あるいは
それらの混合物

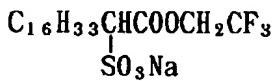
F A - 27

F A - 28 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ F A - 29 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$

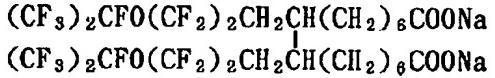
F A - 30



F A - 31



F A - 32

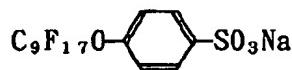


【0088】

【化6】

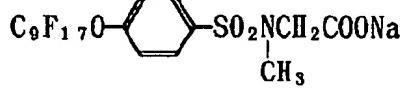
21

F A - 33

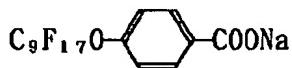


22

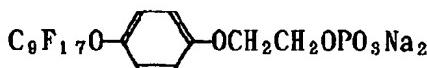
F A - 34



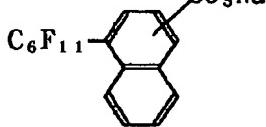
F A - 35



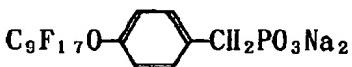
F A - 36



F A - 37



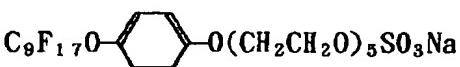
F A - 38



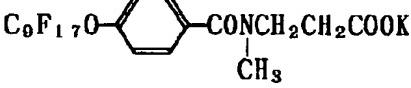
F A - 39



F A - 40



F A - 41

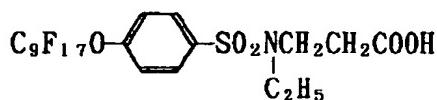


【化7】

【0089】

23

F A - 42

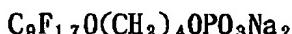


24

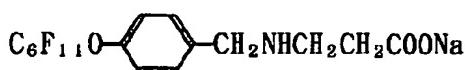
F A - 43



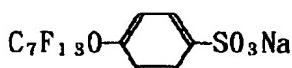
F A - 44



F A - 45



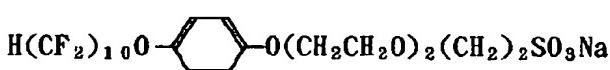
F A - 46



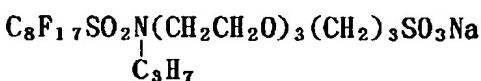
F A - 47



F A - 48



F A - 49



【0090】特に好ましくは、-SO₂N(R₁)-なる結合を少くとも一つ含むアニオン性フッ素系界面活性剤を使用することである。

【0091】本発明に用いられるカチオン性フッ素系界面活性剤は下記一般式(F K)で表される化合物である。

【0092】一般式(F K) R f' - L - X' Z⁻ 式中、R f' は炭素数1~20の炭化水素基を表し、少なくとも一つの水素原子はフッ素原子で置換されている。Lは化学結合手または2価基を表す。Xはカチオン、Zはカウンターアニオンを表す。

【0093】R f' の例としては、-C_kF_{k+1} (k=1~20、特に3~12が好ましい)、-C_mF_{2m}、-C_mF_{2m-1} (m=2~20、特に3~12が好ましい)等を挙げることができる。

【0094】Lの例としては、-SO₂N(R¹)(CH₂)_p-、-CON(R¹)(CH₂)_p-、-OASO₂N(R¹)(CH₂)_p-、-OACON(R¹)(CH₂)_p-、-OAO(CH₂)_p-、-OA(CH₂)_p-、-O(CH₂CH₂O)_n(CH₂)_p-、-O(CH₂)_p-、-N(R¹)(CH₂)_p-、-SO₂N(R¹)(CH₂)_p-*

*、O(CH₂)_p-、-CON(R¹)(CH₂)_p-、O(CH₂)_p-、-OASO₂N(R¹)(CHR¹)、OA-、-(CH₂)_p、(CHOH)、(CH₂)_p-等を挙げること

ができる。

【0095】X'の例としては、-N⁺(R¹)₃、-N⁺(CH₂CH₂OCH₃)₃、-N⁺C₆H₅O(R¹)、-N⁺(R¹)(R²)(CH₂CH₂OCH₃)、-N⁺C₆H₅、-N⁺(R¹)(R²)(CH₂)_pC₆H₅、-N⁺(R¹)(R²)等を挙げることができる。ここでR¹及びR²は各々、水素原子又は炭素原子数1~6のアルキル基(置換基を有してもよい)を表し、p、r、sは各々0~6、qは1~20である。

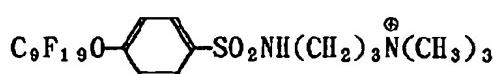
【0096】Z⁻の例としては、I⁻、Cl⁻、Br⁻、C₆H₅SO₃⁻、CH₃-C₆H₄-SO₃⁻等を挙げることができる。

【0097】以下に本発明に好ましく用いられるカチオン性フッ素系界面活性剤の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【0098】

【化8】

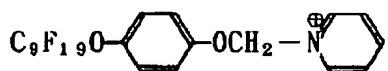
²⁵
F K - 1



26



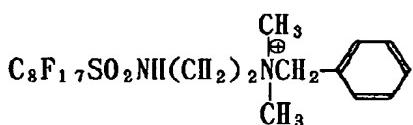
F K - 2



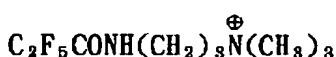
F K - 3



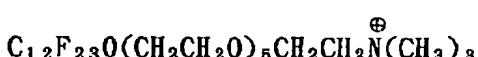
F K - 4



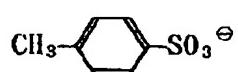
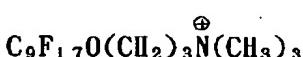
F K - 5



F K - 6



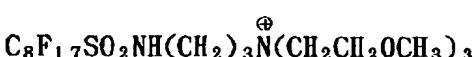
F K - 7



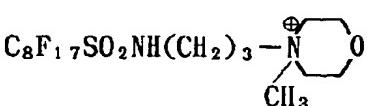
F K - 8



F K - 9



F K - 10



【0099】

【化9】

524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。

【0101】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック(Megafac)Fなる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャーリング・カンパニー社からフルオラッド(Fluorad)FCなる商品名で、インペリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール(Monflor)なる商品名で、イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス(Zonyls)なる商品名で、又、ファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット(Licowet)VPFなる商品名で、それぞれ市販されている。

【0102】本発明に使用されカチオン性フッ素系界面活性剤とアニオン性フッ素系界面活性剤の合計使用量は1m²当たり0.1~1000mgがよく、好ましくは0.5~300mg、更に好ましくは1.0~150mgがよい。併用する時に、それぞれを2種以上ずつ併用しても構わない。その他にノニオン性フッ素系界面活性剤、ベタイン型フッ素系界面活性剤、炭化水素系活性剤を併用してもよい。

【0103】本発明のアニオン性フッ素系界面活性剤とカチオン性フッ素系界面活性剤活性剤の添加割合は、モル比で1:10~10:1が好ましく、更には3:7~7:3が好ましい。

【0104】本発明におけるインク受容層塗液の塗布方法としては、通常用いられている塗布方法(例えば、カーテン方式、エクストルージョン式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式、スライドホッパー方式等)が用いられる。

【0105】本発明において、インク受容層は単層構成でも多層構成でもよいが、多層構成がより好ましい。多層構成の例としては、特開昭57-89954号、同60-224578号、同61-12388号等に記載されたものが挙げられる。例えば、特開昭61-12388号に記載のインク透過層を本発明のインク受容層の上に更に受けてもよい。

【0106】本発明のインク受容層の膜付量としては3~100g/m²、より好ましくは5~50g/m²である。

【0107】また、インク受容層は支持体の少なくとも片面に設けられているが、カールを防止する目的で支持体の両面に設けてもよい。

【0108】本発明のインク受容層の膜面pHとは、市販の平面測定用銀・塩化銀電極を用いて、乾燥状態のインク受容層に純水約0.05mlを滴下し、水滴部分に上記電極を押し当て測定された、25℃に於ける値である。膜面pHは3~11が好ましく、より好ましくは4~8である。pHが3より低いとプリントでの光沢感が失われ、又11を超えると未プリント部の白色性が経時

で劣化する。

【0109】本発明のインクジェット用記録シートにおいては、必要に応じてバックコート層を設けることができる。バックコート層とは、インク受容層を有する面と反対面(裏面)に形成される層のことであり、実質的にインク受容層の機能を有していても良い。

【0110】バックコート層に用いられる素材としては、インク受容層に用いたものと同様の素材であることが好ましい。

10 【0111】本発明においては、インク受容層中にゼラチン類、エチレンオキサイド類及び水溶性ポリマーを用いることによりインク吸収性を改良し画質を向上したもののであるが、インク受容層にゼラチンのような膨潤収縮が大きい素材を用いるときは、バックコート層にもゼラチンを用いることが、記録紙の物理特性を安定化させる意味でも必要である。なお、記録シートの連続搬送性や、裏映りを防止すると言う観点から、バックコート層に用いるゼラチンの塗工量は、インク受容層に用いるゼラチンの塗工量に対し、重量比で1.1以上1.9以下の範囲とすることが、更に好ましくは1.2~1.5とすることが好ましい。

【0112】また、バックコート層にインク受容機能を付与しない場合は、市販の硬膜剤やマット剤等の物性改良剤を添加することが好ましい。

【0113】その他にも添加剤としてpH調整剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、防錆剤等を適用することができる。

【0114】本発明において用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

30 【0115】透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリイミド樹脂、セロファン、セルロイドなどのフィルムがある。これらの中で支持体の剛性、透明性の観点からポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0116】このような透明支持体はその厚さが約10~200μm程度のものが好ましく、更に好ましくは50~150μm程度のものである。

【0117】不透明支持体としては樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できるが、光沢性、平滑性の観点から樹脂被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙、ポリオレフィン樹脂被覆紙、ポリエスター系のフィルムがより好ましい。

【0118】好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成す

るパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帶電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0119】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帶電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されていてもよい。

【0120】また、厚紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その秤量は $30 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0121】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトイインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0122】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0123】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出しコーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーティング、プレードコーティングなど一般に用いられるコーティングにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はない

が、一般に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0124】本発明では水性インクが好ましく用いられ、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録液体が用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0125】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール等のポリアルキレンギリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個のアルキレンギリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2H-ピロリジノン等のピロリジノン類、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、

【0126】本発明においてインクの溶媒はインクヘッドノズルの目詰り防止の観点から水と前記有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましいが、この時、水と有機溶媒の混合比率は重量比で1/9～9/1が好ましく、より好ましくは4/6～9/1である。

【0127】その他の添加剤としては、例えは、PH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、潤滑剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0128】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、以下の記載において、「部」は重量部を意味する。また、塗布液は全てイオン交換処理したイオン交換水を用いて実施例中の塗布液固形分濃度となる様に調製した。

【0129】実施例1

R C紙（坪量100gの基紙の表面に低密度ポリエチレン（70部）と高密度ポリエチレン（20部）からなる

樹脂組成物を $20\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布し、裏面に低密度ポリエチレン(50部)と高密度ポリエチレン(50部)からなる樹脂組成物を $20\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布したもの)に、下記組成のインク受容層塗布液を乾燥後の膜重量(付量)が*

(インク受容層用塗布液組成)

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	33. 3 重量部
P V P - K 9 0 (B A S F 社製)	33. 3 重量部
ポリエチレングリコール 2 0 0 0 0 (メルク社製)	33. 3 重量部

塗布液は固形分濃度 8% (w t / v o l) の水溶液に調

製した。塗布液 pH は Na OH 5% 水溶液を用いて 8. 5 に調整した。

【0131】実施例 2~14

実施例 1 と同様の方法で、乾燥後のインク受容層の各素材の付量が表 1 記載の値となるように塗布液を作製し、塗布乾燥し、実施例 2~14 のインクジェット用記録シ※

(インク受容層用塗布液組成)

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	69. 5 重量部
P V P - K 9 0 (B A S F 社製)	30 重量部
ポリエチレングリコール 2 0 0 0 0 (メルク社製)	0. 5 重量部

塗布液は固形分濃度 8% (w t / v o l) の水溶液に調製した。塗布液 pH は KOH 5% 水溶液を用いて 9. 0 に調整した。

【0134】実施例 16~29

実施例 1 において、ゼラチン、P V P - K 9 0 、ポリエチレングリコールの割合を表 2 に記載の値となるように塗布液を調整し、実施例 16~29 の各試料を得た。

【0135】実施例 30

R C 紙(坪量 1 0 0 g の基紙の表面に低密度ポリエチレン(70部)と高密度ポリエチレン(20部)からなる★

(インク受容層用第 1 層塗布液組成)

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	65 重量部
P V P - K 9 0 (B A S F 社製)	35 重量部

塗布液は固形分濃度 7. 5% (w t / v o l) の水溶液

に調製した。塗布液 pH は Na OH 5% 水溶液を用いて☆

(インク受容層用第 2 層塗布液組成)

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	45 重量部
P V P - K 9 0 (B A S F 社製)	35 重量部
ポリエチレングリコール 2 0 0 0 0 (メルク社製)	20 重量部

塗布液は固形分濃度 7. 5% (w t / v o l) の水溶液

に調製した。塗布液 pH は Na OH 5% 水溶液を用いて 8. 5 に調整した。

【0139】実施例 31~39

実施例 30 と同様の方法で、各層における付量が表 3 に示す値となるように塗布乾燥し、実施例 31~39 の試料を得た。

(インク受容層用第 1 層塗布液組成)

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	50 重量部
P V P - K 9 0 (B A S F 社製)	50 重量部

塗布液は固形分濃度 7. 5% (w t / v o l) の水溶液

に調製した。塗布液 pH は Na OH 5% 水溶液を用いて 50

* $15\text{ g}/\text{m}^2$ となるようにバーコート法により塗布した後、乾燥させてインクジェット用記録シート試料を得た。

【0130】

※一トを得た。

10 【0132】実施例 15

実施例 1 と同様の方法で下記組成のインク受容層塗布液を作製し、乾燥後の膜重量が $20\text{ g}/\text{m}^2$ となるようにしてインクジェット用記録シートを得た。

【0133】

★樹脂組成物を $20\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布し、裏面に低密度ポリエチレン(50部)と高密度ポリエチレン(50部)からなる樹脂組成物を $20\text{ g}/\text{m}^2$ 塗布したもの)にコロナ放電処理を行った後、下記組成のインク受容層塗液を乾燥後の膜重量付量が表 3 記載の値となるようにスライドホッパー方式により重層同時塗布した後、乾燥させてインクジェット用記録シート試料を得た。

【0136】尚、支持体に近い方(下層側)から第 1 層、第 2 層とする。

【0137】

☆ 8. 5 に調整した。

【0138】

◆ 【0140】実施例 40~44

40 実施例 30 と同様の支持体を用い、下記組成のインク受容層塗布液を乾燥後の膜重量付量が表 5 記載の値となるようにした以外は実施例 30 と同様にして、インクジェット記録用シート実施例 40~44 の試料を得た。

【0141】◆

8. 0 に調整した。

50 【0142】

<インク受容層用第2層塗布液組成>

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	52重量部
PVP-K90(BASF社製)	40重量部
ポリエチレングリコール20000(メルク社製)	8重量部
界面活性剤(表5記載のもの)	

塗布液は固形分濃度8.0% (wt/vol) の水溶液に調製した。塗布液pHはNaOH 5%水溶液を用いて8.5に調整した。

【0143】実施例45～48

<インク受容層用塗布液組成>

石灰処理ゼラチン(ブルーム強度: 250 g)	40重量部
PVP-K90(BASF社製)	30重量部
ポリエチレングリコール20000(メルク社製)	15重量部
ポリウレタン(表6記載のもの)	15重量部
界面活性剤FA-19	0.15重量部
界面活性剤FK-21	0.15重量部

塗布液は固形分濃度7.5% (wt/vol) の水溶液に調製した。塗布液pHはKOH 5%水溶液を用いて8.5に調整した。

【0145】得られた各試料について以下の評価を行った。

【0146】評価方法を下記に示す。

【0147】<非画像部光沢性>各試料のインク受容層の、プリント前の表面の光沢性を目視で観察し、光沢度を判定した。

【0148】評価基準:

◎: 写真のプリントと同等レベルで非常に優れている
○: 写真のプリントよりやや劣るレベルだが光沢性は優れている

△: 写真のプリントに明らかに劣るレベルだが光沢感はある
×: 光沢感は失われ、光沢紙とは言えないレベルである。

【0149】<均一画像部ムラ>インクジェットプリンタ(MJ-5000C、エプソン社製)及び専用インクを用いて、27°C、60%RHの環境下でイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブルー(B)、グリーン(G)、レッド(R)、ブラック(K)の各色をプリントし、各色の均一画像部を目視にて観察し、マダラ状のムラの有無を判定した。

【0150】評価基準:

◎◎: マダラ状のムラは全く見られず、非常に優れている
○: マダラ状のムラがほとんど見られず、問題なく優れている

○: マダラ状のムラが多少見られるが、実用上許容できるレベルである

△: マダラ状のムラが見られるが、実用上許容限界のレベルである

×: マダラ状のムラが顕著に見られ、実用できない。

52重量部
40重量部
8重量部

表5記載の量

* 塗布液組成を下記に変更し、総付量(乾燥後の膜重量)が12g/m²となるように塗布した以外は実施例1と同様の方法で、実施例45～48の試料を作製した。

* 【0144】

40重量部
30重量部
15重量部
15重量部
0.15重量部
0.15重量部

【0151】<画像部光沢性>均一画像部ムラの評価と同一プリンター、同一環境にて、Y, M, C, K単色当たり16階調で表されるカラーパッチを作製し、Y, M, C, B, G, R, K各色のウェッジ状出力を行い、画像部の光沢性及びその連続性について目視で判価した。

【0152】評価基準:

- ◎: 低濃度部から高濃度部まで光沢性が失われず、光沢性の連続性も全く問題なく、非常に優れた光沢性である
- : 高濃度部で僅かに光沢性が低下しているが光沢性の連続性に問題なく、全体に優れた光沢感がある
- △: 高濃度部で多少光沢性が低下しているが、光沢性の連続性はほとんど見られず、許容レベルである

×: 中濃度部から高濃度部にかけて光沢性が失われ、光沢性の逆転が生じている部分があり、不自然な画像である。

【0153】<低温環境下での画像部ムラ>前記の均一部画像部ムラと同様の方法で、15°C、60%RHの環境下で評価を行った。

【0154】<画像部の長期転写性>前記の均一部の画像ムラと同様の出力をを行い、20分間経過した後と1時間経過した後、画像部にコピー用紙を重ね、1kg重/m²の荷重をかけて、1週間保存した後、貼り付き具合、剥離性、画像面の光沢の変化を評価した。

【0155】評価基準:

- ◎: 貼り付きは全くなく問題なし
- : 20分経過後に重ねたものははがす時にかすかに音がするが、画像面の剥離や光沢性の劣化は認められず問題なし

△: 20分経過後に重ねたものは、画像面に僅かに光沢性が劣化するが、画像面の剥離は発生しておらず、また、1時間経過して重ねたものは剥離や光沢性の劣化は生じてなく、許容レベルである

×: 1時間経過後に重ねたものも画像面の剥離や光沢性

が失われており、許容外のレベル。

【0156】<インク吸収性>B, G, R, Kの均一画像をプリントして3分間及び10分間経過後に、市販の上質紙を重ねて、上質紙へのインクの転写の度合いを目視にて観察し、判定した。

【0157】評価基準：

◎：3分経過後に僅かにKの転写が認められるが、10分後では全く転写せず、実用上問題ない

*

* ○：3分経過後に僅かにB, G, R, Kの転写が認められるが、10分後では全く転写せず、実用上問題ない
×：10分経過後にB, G, R, Kのいずれかの転写が認められ問題である。

【0158】以上の各実施例の試料および評価結果を表1～5に示した。

【0159】

【表1】

* 表中の数値は g/m² を表す

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ゼラチン	5.0	7.5	7.5	7.5	7.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PVA	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CMC	—	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PVP K-30	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—
PVP K-60	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PVP K-90	—	—	—	7.5	—	6.0	6.0	—	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
PEG 2000	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—
PEG 6000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—
PEG 10000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—
PEG 20000	5.0	—	—	—	7.5	—	5.0	5.0	—	—	—	—	—	—
PEG 50000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—
アルコックスR-150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—
アルコックスR-1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
アルコックスE-30	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
付量 計 (g/m ²)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	16.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
非画像部光沢性	○	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○~△	△
画像部光沢性	○	△	△	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インク吸収性	○	△	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
画像部長期転写性	○	×	×	×	×	○~△	○	○~△	○~△	○	○	○	○~△	○~△
均一画像部ムラ	○	○	△	○	△	○	○	○~△	○~△	○~△	○	○	○	○
低温環境での画像部ムラ	○	×	×	○	×	○	○	○~△	○	○	○	○	○	○
参考	本発明	比較例	比較例	比較例	比較例	本発明								

【0160】PVA：PVAゴーセノール（日本合成化
学社製）

CMC：カルボキシメチルセルロース（セロゲンEP-
ML（第一工業製薬社製））

PVP：ポリビニルピロリドン（BASF社製）

PEG：ポリエチレングリコール

PEG 2000、6000：日本油脂社製

PEG 10000、20000：メルク社製

PEG 50000：和光純薬工業社製

アルコックスR-150：ポリエチレンオキサイド（平※

※均分子量10000～170000）：明成化学工業
30 (株) 製

アルコックスR-1000：ポリエチレンオキサイド
(平均分子量250000～300000)：明成化学
工業(株) 製

アルコックスE-30：ポリエチレンオキサイド(平均
分子量300000～500000)：明成化学工業
(株) 製

【0161】

【表2】

	実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
付き量	ゼラチン	13.9	13.8	18.4	13.0	12.0	11.0	8.0	6.0	4.0	4.0	17.4	16.0	15.0	8.0	6.0
	PVP K-90	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.0	4.0	0.6	2.0	3.0	10.0	12.0
	PEG 20000	0.1	0.2	0.8	1.0	2.0	3.0	6.0	8.0	10.0	12.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	付き量 計 (g/m ²)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
含有率 (wt%)	ゼラチン	69.5	69.0	67.0	66.0	60.0	66.0	40.0	30.0	20.0	20.0	87.0	80.0	75.0	40.0	30.0
	PVP K-90	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0	3.0	10.0	15.0	50.0	60.0
	PEG 20000	0.5	1.0	3.0	6.0	10.0	15.0	30.0	40.0	50.0	80.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
評価	非画像部光沢性	○	○	○	○	○	○	○	○	○~△	△	△	△	△	△	△
	画像部光沢性	△	○~△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	インク吸収性	○	○~△	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△
	画像部長期転写性	○~△	○	○	○	○	○	○	○	○~△	△	△	○	○	○	△
	均一画像部ムラ	○~△	○	○	○	○	○	○	○	○~△	△	○	○	○	○	△
	低温環境での画像部ムラ	○~△	○	○	○	○	○	○	○	○~△	△	○	○	○	○	○

【0162】

【表3】

実施例	層	各層における付き量比(wt%)			各層における付き量 (g/m ²)			
		PEG	PVP	ゼラチン	PEG	PVP	ゼラチン	付き量計
実施例3 0	2	20.0	35.0	45.0	1.40	2.45	3.15	7.00
	1	0.0	35.0	65.0	0.00	2.45	4.55	7.00
	計	10.0	35.0	55.0	1.40	4.90	7.70	14.00
実施例3 1	1	20.0	35.0	45.0	2.80	4.90	6.30	14.00
	計	20.0	35.0	45.0	2.80	4.90	6.30	14.00
実施例3 2	2	10.0	35.0	55.0	0.70	2.45	3.85	7.00
	1	10.0	35.0	55.0	0.70	2.45	3.85	7.00
	計	10.0	35.0	55.0	1.40	4.90	7.70	14.00
実施例3 3	2	0.0	35.0	65.0	0.00	2.45	4.55	7.00
	1	20.0	35.0	45.0	1.40	2.45	3.15	7.00
	計	10.0	35.0	55.0	1.40	4.90	7.70	14.00
実施例3 4	2	15.0	35.0	50.0	1.05	2.45	3.50	7.00
	1	5.0	35.0	60.0	0.35	2.45	4.20	7.00
	計	10.0	35.0	55.0	1.40	4.90	7.70	14.00
実施例3 5	2	5.0	35.0	60.0	0.35	2.45	4.20	7.00
	1	15.0	35.0	50.0	1.05	2.45	3.50	7.00
	計	10.0	35.0	55.0	1.40	4.90	7.70	14.00
実施例3 6	2	20.0	35.0	45.0	1.40	2.45	3.15	7.00
	1	20.0	35.0	45.0	1.40	2.45	3.15	7.00
	計	20.0	35.0	45.0	2.80	4.90	6.30	14.00
実施例3 7	2	20.0	35.0	45.0	1.40	2.45	3.15	7.00
	1	10.0	35.0	55.0	0.70	2.45	3.85	7.00
	計	16.0	35.0	50.0	2.10	4.90	7.00	14.00
実施例3 8	2	20.0	5.0	75.0	1.40	0.35	5.25	7.00
	1	5.0	5.0	90.0	0.35	0.35	6.30	7.00
	計	12.5	5.0	82.5	1.75	0.70	11.55	14.00
実施例3 9	3	20.0	35.0	45.0	1.00	1.75	2.25	5.00
	2	10.0	35.0	55.0	0.50	1.75	2.75	6.00
	1	0.0	35.0	65.0	0.00	1.75	3.25	5.00
	計	10.0	35.0	65.0	1.50	5.25	8.25	15.00

注 表中でPEG:ポリエチレングリコール20000, PVP:PVP K-90を表す

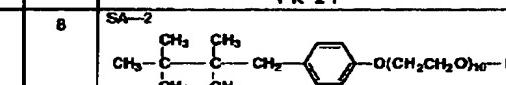
【0163】

【表4】

実施例	評価					
	非画像部 光沢性	印字部 光沢性	インク 吸収性	画像部 長期転写性	画像部ムラ	低温環境での 画像部ムラ
実施例 30	○	○	○	○	○	○
実施例 31	○	○	○	○	○	○
実施例 32	○	○	○	○	○	○
実施例 33	○	△	△	△	△	○
実施例 34	○	○	○	○	○	○
実施例 35	○	○	○	○	○	○
実施例 36	○	○	○	○	○	○
実施例 37	○	○	○	○	○	○
実施例 38	○	○	○	○	○	○
実施例 39	○	○	○	○	○	○

【0164】

【表5】

実施例	付量 (g/m ²)		界面活性剤		評価					
	第1層	第2層	例示化合物	(mg/m ²)	非画像部 光沢性	画像部 光沢性	インク 吸収性	画像部 長期転写	画像部 ムラ	低温環境での 画像部ムラ
40	3	8	—	—	○	○	○	○	○	○
41	3	8	FA-19	3	○	○	○	○	○	○
42	3	8	FK-21	3	○	○	○	○	○	○
43	3	8	FA-19 FK-21	1.5 1.5	○	○	○	○	○○	○○
44	3	8	SA-2 	3	○	○	○	○	○	○

【0165】

【表6】

実施例	ポリウレタン	評価					
		非画像部 光沢性	画像部 光沢性	インク 吸収性	画像部 長期転写	画像部 ムラ	低温環境での 画像部ムラ
45	F-8436D (第一工業薬品製)	○	○	○	○	○	○
46	ポンディック 2220 (大日本インキ製)	○	○	○	○	○	○
47	タケラック W-635 (武田薬品工業製)	○~△	○	○	○	○	○
48	なし	○	○	○	○	○	○

【0166】上記表1～6より、本発明のインクジェット用記録シートはいずれの評価項目（均一画像部のマダラムラ、画像部、非画像部の光沢性、画像部の転写性）においても良好な結果が得られ、本発明の記録シートを用いることにより、安定して高品質な画像が得られるこ

とが判る。

【0167】

【発明の効果】本発明によるインクジェット用記録シートにより、高画質で、かつ安定した搬送性を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 土屋 一郎
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内